

PCT/JP 03/16254

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

18.12.03

別紙添付の書類は下記の出願書類の謄本に相違ないことを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 8月 4日

REC'D 27 FEB 2004

出願番号  
Application Number: PCT/JP 03/09880

WIPO PCT

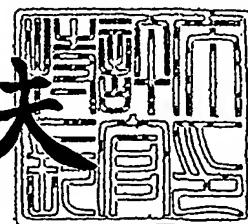
出願人  
Applicant(s): 田中 康之  
ジトラッダー・サクダーピパニッヂ  
タイ ラバー ラテックス コーポレーション

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

2004年 2月 12日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康夫



出証平 16-500003

# 受理官庁用写し

## 特許協力条約に基づく国際出願 願書

出願人は、この国際出願が特許協力条約に従って処理されることを請求する。

国際出願番号	受理官庁記入欄 PCT/JP 03/09880
国際出願日	04.08.03
(受付印)	PCT International Application 日本国特許庁
出願人又は代理人の登録記号 (希望する場合、最大12字) G1TRL	

### 第I欄 発明の名称

タンパク質を除去した天然ゴム、その組成物および用途

### 第II欄 出願人 この欄に記載した者は、発明者である。

氏名(名称)及びあて名:(姓・名の順に記載; 法人は公式の完全な名称を記載; あて名は郵便番号及び国名も記載)  
**田中 康之**  
**TANAKA YASUYUKI**  
 〒192-0911 日本国東京都八王子市打越町1481-184  
 1481-184, Uchikoshi-cho, Hachioji-shi, TOKYO 192-0911 JAPAN

電話番号:

ファクシミリ番号:

加入電信番号:

出願人登録番号:

国籍(国名): 日本国 JAPAN

住所(国名): 日本国 JAPAN

この欄に記載した者は、次の  
指定国についての出願人である:  
すべての指定国    米国を除くすべての指定国    米国のみ    追記欄に記載した指定国

### 第III欄 他の出願人又は発明者

氏名(名称)及びあて名:(姓・名の順に記載; 法人は公式の完全な名称を記載; あて名は郵便番号及び国名も記載)  
**ジトラッダー・サクダーピパニッチ**  
**Jitradda Sakdapipanich**  
 タイ 10500 バンコク、バンラク、シーパヤ・ロード、トロク  
 ・ペット・ポイ 46/6  
 46/6, Trok Pet-ploy, Sripraya Road, Bangrak, Bangkok 10500  
 THAILAND

この欄に記載した者は  
次に該当する:

出願人のみである。

出願人及び発明者である。

発明者のみである。  
(ここにレ印を付したときは、  
以下に記入しないこと)

出願人登録番号:

国籍(国名): タイ THAILAND

住所(国名): タイ THAILAND

この欄に記載した者は、次の  
指定国についての出願人である:  
すべての指定国    米国を除くすべての指定国    米国のみ    追記欄に記載した指定国

他の出願人又は発明者が統案に記載されている。

### 第IV欄 代理人又は共通の代表者、通知のあて名

次に記載された者は、国際機関において出願人のために行動する:

代理人    共通の代表者

氏名(名称)及びあて名:(姓・名の順に記載; 法人は公式の完全な名称を記載; あて名は郵便番号及び国名も記載)

**大島 正孝**  
**OHSHIMA Masataka**  
 〒160-0004 日本国東京都新宿区四谷四丁目 3 番地 福屋ビル  
 大島特許事務所  
**OHSHIMA PATENT OFFICE,**  
 Fukuya Bldg., 3, Yotsuya 4-chome, Shinjuku-ku, TOKYO 160-0004 JAPAN

電話番号:

03-3356-7565

ファクシミリ番号:

03-3356-8826

加入電信番号:

代理人登録番号:

通知のためのあて名: 代理人又は共通の代表者が選任されておらず、上記枠内に特に通知が送付されるあて名を記載している場合は、レ印を付す。

## [欄の続き] その他の出願人又は発明者

この統葉を使用しないときは、この用紙を顧客に含めないこと。

氏名（名称）及びあて名：（姓・名の順に記載；法人は公式の完全な名称を記載；あて名は郵便番号及び国名も記載）

タイ ラバー ラテックス コーポレーション

THAI RUBBER LATEX CORPORATION

タイ 10540 サムッパーカン、バンビ-キロメートル・7・バン

キヨー、ムー・13・バンナトラッド・ロード 99/1-3

99/1-3, Moo 13 Bangna Trad Road, Bangplee-KM 7 Bangkaew,  
Samutprakan 10540 THAILANDこの欄に記載した者は  
次に該当する： 出願人のみである。 出願人及び発明者である。 発明者のみである。  
(ここにレ印を付したときは、  
以下に記入しないこと)

出願人登録番号：

国籍（国名）： タイ THAILAND

住所（国名）： タイ THAILAND

この欄に記載した者は、次の  すべての指定国  米国を除くすべての指定国  米国のみ  追記欄に記載した指定国

指定国についての出願人である：

氏名（名称）及びあて名：（姓・名の順に記載；法人は公式の完全な名称を記載；あて名は郵便番号及び国名も記載）

この欄に記載した者は  
次に該当する： 出願人のみである。 出願人及び発明者である。 発明者のみである。  
(ここにレ印を付したときは、  
以下に記入しないこと)

出願人登録番号：

国籍（国名）：

住所（国名）：

この欄に記載した者は、次の  すべての指定国  米国を除くすべての指定国  米国のみ  追記欄に記載した指定国

指定国についての出願人である：

氏名（名称）及びあて名：（姓・名の順に記載；法人は公式の完全な名称を記載；あて名は郵便番号及び国名も記載）

この欄に記載した者は  
次に該当する： 出願人のみである。 出願人及び発明者である。 発明者のみである。  
(ここにレ印を付したときは、  
以下に記入しないこと)

出願人登録番号：

国籍（国名）：

住所（国名）：

この欄に記載した者は、次の  すべての指定国  米国を除くすべての指定国  米国のみ  追記欄に記載した指定国

指定国についての出願人である：

氏名（名称）及びあて名：（姓・名の順に記載；法人は公式の完全な名称を記載；あて名は郵便番号及び国名も記載）

この欄に記載した者は  
次に該当する： 出願人のみである。 出願人及び発明者である。 発明者のみである。  
(ここにレ印を付したときは、  
以下に記入しないこと)

出願人登録番号：

国籍（国名）：

住所（国名）：

この欄に記載した者は、次の  すべての指定国  米国を除くすべての指定国  米国のみ  追記欄に記載した指定国

指定国についての出願人である：

 その他の出願人又は発明者が他の統葉に記載されている。

(該当する□に印を付すこと;少なくとも1つの□に印を付すこと)。

4.9(a)の規定に基づき次の指定を行う。ほかの種類の保護又は取扱いをいずれかの指定国(又はOAPI)で求める場合には追記欄に記載する。

## 広域特許

AP AR IPO 特許: GH ガーナ Ghana, GM ガンビア Gambia, KE ケニア Kenya, LS レソト Lesotho, MW マラウイ Malawi, MZ モザンビーク Mozambique, SD スーダン Sudan, SL シエラ・レオネ Sierra Leone, SZ スワジランド Swaziland, TZ タンザニア United Republic of Tanzania, UG ウガンダ Uganda, ZM ザンビア Zambia, ZW ジンバブエ Zimbabwe, 及びハラレプロトコルと特許協力条約の締約国である他の国(他の種類の保護又は取り扱いを求める場合には点線上に記載する).....

EA ニーラシア特許: AM アルメニア Armenia, AZ アゼルバイジャン Azerbaijan, BY ベラルーシ Belarus, KG キルギスタン Kyrgyzstan, KZ カザフスタン Kazakhstan, MD モルドバ Republic of Moldova, RU ロシア Russian Federation, TJ タジキスタン Tajikistan, TM トルクメニスタン Turkmenistan, 及びユーラシア特許条約と特許協力条約の締約国である他の国.....

EP ヨーロッパ特許: AT オーストリア Austria, BE ベルギー Belgium, BG ブルガリア Bulgaria, CH and LI スイス及びリヒテンシュタイン Switzerland and Liechtenstein, CY キプロス Cyprus, CZ チェコ Czech Republic, DE ドイツ Germany, DK デンマーク Denmark, EE エストニア Estonia, ES スペイン Spain, FI フィンランド Finland, FR フランス France, GB 英国 United Kingdom, GR ギリシャ Greece, IE アイルランド Ireland, IT イタリア Italy, LU ルクセンブルグ Luxembourg, MC モナコ Monaco, NL オランダ Netherlands, PT ポルトガル Portugal, SE スウェーデン Sweden, SI スロヴェニア Slovenia, SK スロヴァキア Slovakia, TR トルコ Turkey, 及びヨーロッパ特許条約と特許協力条約の締約国である他の国.....

OA OAPI 特許: BF ブルキナ・ファソ Burkina Faso, BJ ベナン Benin, CF 中央アフリカ Central African Republic, CG コンゴ Congo, CI コートジボアール Côte d'Ivoire, CM カメルーン Cameroon, GA ガボン Gabon, GN ギニア Guinea, GQ 赤道ギニア Equatorial Guinea, GW ギニア・ビサオ Guinea-Bissau, ML マリ Mali, MR モーリタニア Mauritania, NE ニジェール Niger, SN セネガル Senegal, TD チャド Chad, TG トーゴ Togo, 及びアフリカ知的所有権機構のメンバー国であり特許協力条約の締約国である他の国(他の種類の保護又は取り扱いを求める場合には点線上に記載する).....

国内特許(他の種類の保護又は取り扱いを求める場合には点線上に記載する)

<input checked="" type="checkbox"/> AE アラブ首長国連邦 United Arab Emirates .....	<input checked="" type="checkbox"/> GE グルジア Georgia .....	<input checked="" type="checkbox"/> NZ ニュージーランド New Zealand .....
<input checked="" type="checkbox"/> AG アンティグア・バーブーダ Antigua and Barbuda .....	<input checked="" type="checkbox"/> GH ガーナ Ghana .....	<input checked="" type="checkbox"/> OM オマーン Oman .....
<input checked="" type="checkbox"/> AL アルバニア Albania .....	<input checked="" type="checkbox"/> GM ガンビア Gambia .....	<input checked="" type="checkbox"/> PH フィリピン Philippines .....
<input checked="" type="checkbox"/> AM アルメニア Armenia .....	<input checked="" type="checkbox"/> HR クロアチア Croatia .....	<input checked="" type="checkbox"/> PL ポーランド Poland .....
<input checked="" type="checkbox"/> AT オーストリア Austria .....	<input checked="" type="checkbox"/> HU ハンガリー Hungary .....	<input checked="" type="checkbox"/> PT ポルトガル Portugal .....
<input checked="" type="checkbox"/> AU オーストラリア Australia .....	<input checked="" type="checkbox"/> ID インドネシア Indonesia .....	<input checked="" type="checkbox"/> RO ルーマニア Romania .....
<input checked="" type="checkbox"/> AZ アゼルバイジャン Azerbaijan .....	<input checked="" type="checkbox"/> IL イスラエル Israel .....	<input checked="" type="checkbox"/> RU ロシア Russian Federation .....
<input checked="" type="checkbox"/> BA ボスニア・ヘルツェゴヴィナ Bosnia and Herzegovina .....	<input checked="" type="checkbox"/> IN インド India .....	<input checked="" type="checkbox"/> SC セイシェル Seychelles .....
<input checked="" type="checkbox"/> BB バルバドス Barbados .....	<input checked="" type="checkbox"/> IS アイスランド Iceland .....	<input checked="" type="checkbox"/> SD スーダン Sudan .....
<input checked="" type="checkbox"/> BG ブルガリア Bulgaria .....	<input checked="" type="checkbox"/> JP 日本 Japan .....	<input checked="" type="checkbox"/> SE スウェーデン Sweden .....
<input checked="" type="checkbox"/> BR ブラジル Brazil .....	<input checked="" type="checkbox"/> KE ケニア Kenya .....	<input checked="" type="checkbox"/> SG シンガポール Singapore .....
<input checked="" type="checkbox"/> BY ベラルーシ Belarus .....	<input checked="" type="checkbox"/> KG キルギスタン Kyrgyzstan .....	<input checked="" type="checkbox"/> SK スロヴァキア Slovakia .....
<input checked="" type="checkbox"/> BZ ベリーズ Belize .....	<input checked="" type="checkbox"/> KP 北朝鮮 .....	<input checked="" type="checkbox"/> SL シエラ・レオネ Sierra Leone .....
<input checked="" type="checkbox"/> CA カナダ Canada .....	<input checked="" type="checkbox"/> KR 韓国 Republic of Korea .....	<input checked="" type="checkbox"/> TJ タジキスタン Tajikistan .....
<input checked="" type="checkbox"/> CH and LI スイス及びリヒテンシュタイン Switzerland and Liechtenstein .....	<input checked="" type="checkbox"/> KZ カザフスタン Kazakhstan .....	<input checked="" type="checkbox"/> TM トルクメニスタン Turkmenistan .....
<input checked="" type="checkbox"/> CN 中国 China .....	<input checked="" type="checkbox"/> LC セント・ルシア Saint Lucia .....	<input checked="" type="checkbox"/> TN テュニジア Tunisia .....
<input checked="" type="checkbox"/> CO コロンビア Colombia .....	<input checked="" type="checkbox"/> LK スリランカ Sri Lanka .....	<input checked="" type="checkbox"/> TR トルコ Turkey .....
<input checked="" type="checkbox"/> CR コスタリカ Costa Rica .....	<input checked="" type="checkbox"/> LR リベリア Liberia .....	<input checked="" type="checkbox"/> TT トリニダード・トバゴ Trinidad and Tobago .....
<input checked="" type="checkbox"/> CU キューバ Cuba .....	<input checked="" type="checkbox"/> LS レソト Lesotho .....	<input checked="" type="checkbox"/> TZ タンザニア United Republic of Tanzania .....
<input checked="" type="checkbox"/> CZ チェコ Czech Republic .....	<input checked="" type="checkbox"/> LT リトアニア Lithuania .....	<input checked="" type="checkbox"/> UA ウクライナ Ukraine .....
<input checked="" type="checkbox"/> DE ドイツ Germany .....	<input checked="" type="checkbox"/> LU ルクセンブルグ Luxembourg .....	<input checked="" type="checkbox"/> UG ウガンダ Uganda .....
<input checked="" type="checkbox"/> DK デンマーク Denmark .....	<input checked="" type="checkbox"/> LV ラトヴィア Latvia .....	<input checked="" type="checkbox"/> US 米国 United States of America .....
<input checked="" type="checkbox"/> DM ドミニカ Dominica .....	<input checked="" type="checkbox"/> MA モロッコ Morocco .....	<input checked="" type="checkbox"/> UZ ウズベキスタン Uzbekistan .....
<input checked="" type="checkbox"/> DZ アルジェリア Algeria .....	<input checked="" type="checkbox"/> MD モルドバ Republic of Moldova .....	<input checked="" type="checkbox"/> VC セント・ヴィンセント及びグレナディン諸島 Saint Vincent and the Grenadines .....
<input checked="" type="checkbox"/> EC エクアドル Ecuador .....	<input checked="" type="checkbox"/> MG マダガスカル Madagascar .....	<input checked="" type="checkbox"/> VN ベトナム Viet Nam .....
<input checked="" type="checkbox"/> EE エストニア Estonia .....	<input checked="" type="checkbox"/> MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア 共和国 The former Yugoslav Republic of Macedonia .....	<input checked="" type="checkbox"/> YU ユーゴスラヴィア Yugoslavia .....
<input checked="" type="checkbox"/> ES スペイン Spain .....	<input checked="" type="checkbox"/> MN モンゴル Mongolia .....	<input checked="" type="checkbox"/> ZA 南アフリカ共和国 South Africa .....
<input checked="" type="checkbox"/> FI フィンランド Finland .....	<input checked="" type="checkbox"/> MW マラウイ Malawi .....	<input checked="" type="checkbox"/> ZM ザンビア Zambia .....
<input checked="" type="checkbox"/> GB 英国 United Kingdom .....	<input checked="" type="checkbox"/> MX メキシコ Mexico .....	<input checked="" type="checkbox"/> ZW ジンバブエ Zimbabwe .....
<input checked="" type="checkbox"/> GD グレナダ Grenada .....	<input checked="" type="checkbox"/> MZ モザンビーク Mozambique .....	
	<input checked="" type="checkbox"/> NO ノルウェー Norway .....	

以下の□は、この様式の施行後に特許協力条約の締約国となった国を指定するためのものである。

<input checked="" type="checkbox"/> NI ニカラグア Nicaragua .....	<input checked="" type="checkbox"/> SY シリア・アラブ共和国 .....	<input type="checkbox"/> .....
<input checked="" type="checkbox"/> PG パプア・ニューギニア Papua New Guinea .....	<input type="checkbox"/> .....	<input type="checkbox"/> .....

指定の確認の宣言: 出願人は、上記の指定に加えて、規則4.9(b)の規定に基づき、特許協力条約の下で認められる他の全ての国の指定を行う。但し、追記欄にこの宣言から除外された場合は、指定から除外される。出願人は、これらの追加される指定が詮証を条件としていること、並びに優先日から1ヶ月が経過する前にその詮証がなされない場合は、この期間の経過時に、出願人によって取り下げられたものとみなされることを宣言する。(指定の詮証は、指定を特定する通知の提出と指定手続料及び詮証手数料の納付からなる。この確認は、優先日から1ヶ月以内に受理官庁へ提出しなければならない。)

## I欄 優先権主張

以下の先の出願に基づく優先権を主張する：

先の出願日 (日、月、年)	先の出願番号	先の出願		
		国内出願：パリ条約同盟国名又は WTO 加盟国名	広域出願：*広域官庁名	国際出願：受理官庁名
(1)				
(2)				
(3)				
(4)				
(5)				

 他の優先権の主張（先の出願）が追記欄に記載されている。

上記の先の出願（ただし、本国際出願の受理官庁に対して出願されたものに限る）のうち、以下のものについて、出願書類の認証副本を作成し国際事務局へ送付することを、受理官庁（日本国特許庁の長官）に対して請求する

 すべて  優先権(1)  優先権(2)  優先権(3)  優先権(4)  優先権(5)  その他は追記欄参照

\*先の出願がARIPO出願である場合には、当該先の出願を行った工業所有権の保護のためのパリ条約同盟国若しくは世界貿易機関の加盟国の少なくとも1ヶ国を表示しなければならない（規則4.10(b)(ii))：.....

## 第VII欄 國際調査機関

國際調査機関（ISA）の選択（2以上の国際調査機関が国際調査を実施することが可能な場合、いずれかを選択し二文字コードを記載。）

ISA/JP.....

先の調査結果の利用請求；当該調査の照会（先の調査が、国際調査機関によって既に実施又は請求されている場合）  
出願日（日、月、年） 出願番号 国名（又は広域官庁名）

## 第VIII欄 申立て

この出願は以下の申立てを含む。（下記の該当する欄をチェックし、右にそれぞれの申立て数を記載）

申立て数

第VIII欄(i) 発明者の特定に関する申立て : \_\_\_\_\_

第VIII欄(ii) 出願し及び特許を与えられる国際出願日における  
出願人の資格に関する申立て : \_\_\_\_\_

第VIII欄(iii) 先の出願の優先権を主張する国際出願日における  
出願人の資格に関する申立て : \_\_\_\_\_

第VIII欄(iv) 発明者である旨の申立て  
(米国を指定国とする場合) : \_\_\_\_\_

第VIII欄(v) 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て : \_\_\_\_\_

## IX欄 照合欄；出願の言語

この国際出願は次のものを含む。

(a) 託形式での枚数

願書(申立てを含む).....

5 枚

明細書(配列表または配列表に関連する表を除く)....

18 枚

請求の範囲.....

1 枚

要約書.....

1 枚

図面.....

4 枚

小計

29 枚

配列表.....

0 枚

配列表に関連する表.....

0 枚

(いずれも、該形式での出願の場合はその枚数  
コンピュータ読み取り可能な形式の有無を問わない。  
下記(c)参照)

合計

29 枚

(b)  コンピュータ読み取り可能な形式のみの  
(実施細則第 801 号(a)(i))(i)  配列表(ii)  配列表に関連する表(c)  コンピュータ読み取り可能な形式と同一の  
(実施細則第 801 号(a)(ii))(i)  配列表(ii)  配列表に関連する表媒体の種類(ルキグ'ゲ'イク、CD-ROM、CD-R、その他)  
と枚数 配列表..... 配列表に関連する表.....

(追加的の写しは右欄 9. (ii) または 10(ii) に記載)

この国際出願には、以下にチェックしたものが添付されている。

数	
1	<input checked="" type="checkbox"/> 手数料計算用紙
1	<input checked="" type="checkbox"/> 納付する手数料に相当する特許印紙を貼付した書面
:	<input type="checkbox"/> 国際事務局の口座への振込を証明する書面
:	<input type="checkbox"/> 個別の委任状の原本
:	<input type="checkbox"/> 包括委任状の原本
:	<input type="checkbox"/> 包括委任状の写し(あれば包括委任状番号)
:	<input type="checkbox"/> 記名押印(署名)の欠落についての説明書
:	<input type="checkbox"/> 優先権書類(上記第 欄の( )の番号を記載する): _____
:	<input type="checkbox"/> 国際出願の翻訳文(翻訳に使用した言語名を記載する): _____
:	<input type="checkbox"/> 寄託した微生物又は他の生物材料に関する書面
:	<input type="checkbox"/> コンピュータ読み取り可能な配列表 (媒体の種類と枚数も表示する)
:	(i) <input type="checkbox"/> 規則 13 の 8 に基づき提出する国際調査のための写し (国際出願の一部を構成しない)
:	(ii) <input type="checkbox"/> (左側(i)又は(iii)にレ印を付した場合のみ) 規則 13 の 8 に基づき提出する国際調査のための写しを含む追加的写し
:	(iii) <input type="checkbox"/> 国際調査のための写しの同一性、又は左欄に記載した配列表を含む写しの同一性についての既述書を添付
:	10. <input type="checkbox"/> コンピュータ読み取り可能な配列表に関連する表 (媒体の種類と枚数も表示する)
:	(i) <input type="checkbox"/> 実施細則第 802 号 b の 4 に基づき提出する国際調査のための写し (国際出願の一部を構成しない)
:	(ii) <input type="checkbox"/> (左側(i)又は(iii)にレ印を付した場合のみ) 実施細則第 802 号 b の 4 に基づき提出する国際調査のための写しを含む追加的写し
:	(iii) <input type="checkbox"/> 国際調査のための写しの同一性、又は左欄に記載した、配列表に記載した表を含む写しの同一性についての既述書を添付
:	11. <input type="checkbox"/> その他(書類名を具体的に記載): _____

要約書とともに提示する図面:

本国际出願の言語: 日本語

## 第十欄 出願人、代理人又は共通の代表者の記名押印

各人の氏名(名称)を記載し、その次に押印する。

大島 正孝



## 受理官庁記入欄

1. 国際出願として提出された書類の実際の受理の日

04.08.03

3. 国際出願として提出された書類を補完する書面又は図面であって  
その後期間内に受理されたものの実際の受理の日(訂正日)

4. 特許協力条約第 11 条(2)に基づく必要な補完の期間内の受理の日

5. 出願人により特定された  
国際調査機関 I S A / J P6.  調査手数料未払いにつき、国際調査機関に  
調査用写しを送付していない。

## 2. 図面

 受理された 不足図面がある

記録原本の受理の日:

## 明細書

## タンパク質を除去した天然ゴム、その組成物および用途

## 5 技術分野

本発明はタンパク質が除去された天然ゴム、その組成物および用途に関する。さらに詳しくは、天然ゴムラテックスに特有の特定の分子量のタンパク質を実質的に含まない天然ゴム、その組成物およびその用途に関する。

## 10 背景技術

従来より、天然ゴムは、自動車用タイヤ、航空機用タイヤ、ベルト、接着剤などの工業用製品から手袋などの家庭用製品まで幅広く利用されている。かかる天然ゴムは、ゴム分のほか、水、タンパク質、無機塩類などを含むラッテックスとして採取され、このラテックスを凝固して生ゴム（クレープゴムまたはスマートドシートゴム）が得られる。この生ゴムから、素練り、配合剤の配合、成形、加硫を経て目的とするゴム製品が製造される。

天然ゴムの新鮮ラテックスは、ゴム分約30～35% (weight/volume) の外にタンパク質、脂質、糖質、無機物などの非ゴム成分を含んでいる。この新鮮ラテックスをギ酸で凝固して得た固形天然ゴム（生ゴム）には約6重量%の非ゴム成分が含まれている。これらの非ゴム成分は天然ゴムが特有の物性を示す上で重要なことが知られている。しかしながら、1990年頃から天然ゴムラッテックス製品特に手袋に含まれるタンパク質の一部がI型の即時型アレルギーを引き起こすことが社会的な問題になり、米国FDAはラテックス製品から溶出タンパク質を低減するようにゴム製品の製造業者に警告を発した。

25 ラテックス中のタンパク質の低減方法としては、ラテックスを(i) 繰り返し遠心分離する方法(ii) タンパク質分解酵素で処理する方法あるいは(iii) アルカリで処理する方法が知られている。しかしながら、これらの方法でタンパク質を除去したゴムには、まだかなりの窒素分が含有され、耐アレルギー性は未だ十分ではない。

分ではなかった。

すなわち、本発明者は天然ゴムラテックス中のタンパク質について詳細に研究したところ、天然ゴム中のタンパク質は図1に示すように、ラテックスの漿液(セラム)とゴム粒子表面に存在し、ラテックス中のゴム粒子は表面を脂質とタンパク質の二重膜で安定化されていることそして通常のタンパク質分解酵素ではタンパク質の全てを除去することは困難であることを見出した。

そのため、ラテックスを遠心分離する方法(i)ではセラム中のタンパク質は除去できるがゴム粒子表面のタンパク質は除去できない。一方、ラテックスをタンパク質分解酵素で処理する方法(ii)あるいはアルカリで処理する方法(iii)ではゴム粒子表面のタンパク質を分解することができるが、その処理の際ゴム粒子の凝固が起るため、ゴム粒子に残存するタンパク質の酵素分解あるいは化学分解が極端に遅くなり、残存タンパク質の除去ができなくなる。

かかる状況に鑑み、本発明者は鋭意研究を重ねた結果、タンパク質を0.02%以下に低減した天然ゴムを製造する方法を見い出し、既に特許出願した(特開平6-56902号公報参照)。その方法は、天然ゴムラテックスを界面活性剤とタンパク質分解酵素で処理をした後、遠心分離によって濃縮と洗浄を数回行う方法である。この方法によって得られたラテックスはタンパク質が高度に除去されているので、この低タンパク質の天然ゴムを用いて作製された手袋ではアレルギー発現が減少した。

しかしながら、この脱タンパク質の方法では、界面活性剤が約1%添加されているため、通常の凝固方法で固形天然ゴムを製造することが困難であり、このため、分解したタンパク質を遠心分離によって除去する操作が必要であり、大量生産には向かなかった。また、この方法で得られた低タンパク質の天然ゴムは、より厳格な試験法であるスクラッチ法による臨床試験によってはまだ約8%の患者にI型アレルギーに陽性を示すことが認められ、その意味から言えばまだ、完全ではなかった。(M. Sugawara and R. Hayakawa, Environ. Dermatol., 4, 142 (1992))

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

それ故、本発明の目的は、I型アレルギーが発現する原因物質を究明し、その究明事実に基づいてその原因物質を除去した天然ゴムを提供することにある。

5 本発明の他の目的は、本発明の天然ゴムと他のゴムとを配合して加工性と物性の良好なゴム組成物を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、本発明の上記天然ゴムからなるタイヤの製品を提供することにある。

本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになろう。

10

### 図面の簡単な説明

図1は、天然ゴムラテックスにおけるタンパク質の分布を説明する説明図である。

15 図2は、実施例1および2で得られた本発明のゴムのSDS-PAGEの測定結果を示している。

図3は、比較例1で得られた天然ゴムのSDS-PAGEの測定結果を示している。

図4は、実施例3～8で得られた本発明の天然ゴムのSDS-PAGEの測定結果を示している。

20 図5は、実施例9で得られた本発明の天然ゴムのSDS-PAGEの測定結果を示している。

図6は、本発明の天然ゴム（実施例15、16）、鹼化天然ゴム（比較例6）および脱タンパク酵素による脱タンパク天然ゴムのグリーン強度の比較を示す図である。

25

### 課題を解決するための手段

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第1に、SDS-PAGE法により21、31、45kDaのバンドで特定されるタンパク質を実質的に含

まないことを特徴とする天然ゴムによって達成される。

また、本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第2に、本発明の上記天然ゴムと他のゴムからなるゴム組成物によって達成される。

最後に、本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第3に、本発明の

- 5 上記天然ゴムを用いて製造されたタイヤによって達成される。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳述する。まず、本発明の天然ゴムの製造法について説明する。

- 10 本発明の天然ゴムの製造方法はアニオン界面活性剤または非イオン界面活性剤の存在下で、水酸化アルカリで天然ゴムラテックスを鹹化した後、凝固せしめ、必要に応じて凝固ゴムを水酸化アルカリあるいは界面活性剤の水溶液で洗浄することによって実施される。

水酸化アルカリで天然ゴムラテックスを鹹化するときに、上記の如く、アニオン界面活性剤または非イオン界面活性剤を用いることにより、ラテックスの凝固を防止することができる。すなわち、界面活性剤としては、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、非イオン界面活性剤が知られているが、この場合には非イオン界面活性剤および／またはアニオン界面活性剤を用いる必要がある。

- 20 用いられる非イオン界面活性剤としては、例えばポリオキシアルキレンエーテル系、ポリオキシアルキレンエステル系、多価アルコール脂肪酸エステル系、糖脂肪酸エステル系、アルキルポリグリコシド系などが挙げられる。さらに具体的には、ポリオキシアルキレンエーテル系非イオン界面活性剤としては、例えばポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンポリオールアルキレンエーテル、ポリオキシアアルキレンスチレン化フェノールエーテル、ポリオキシアルキレントリスチレン化フェノールエーテルなどが挙げられる。
- 25

前記ポリオキシアルキレンポリオールアルキレンエーテルのポリオキシアルキ

レンポリオールとしては、炭素数2～12の多価アルコールが挙げられ、例えばプロピレングリコール、グリセリン、ソルビトール、シュクロース、ペンタエリスリトール、ソルビタンなどが挙げられる。

ポリオキシアルキレンエステル系非イオン界面活性剤としては、例えばポリオ

5 キシアルキレン脂肪酸エステルなどが挙げられる。

多価アルコール脂肪酸エステル系非イオン界面活性剤としては、例えば炭素数2～12の多価アルコールの脂肪酸エステルまたはポリオキシアルキレン多価アルコールの脂肪酸エステルが挙げられる。より具体的には、例えばソルビトール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセライド、脂肪酸ジグリセライド、ポリグリセリン脂肪酸エステルなどが挙げられる。また、これらのポリアルキレンオキサイド付加物（例えばポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレングリセリン脂肪酸エステルなど）も使用可能である。

糖脂肪酸エステル系非イオン界面活性剤としては、例えばショ糖、グルコース、

15 マルトース、フラクトース、多糖類の脂肪酸エステルなどが挙げられ、これらのポリアルキレンオキサイド付加物も使用可能である。

アルキルポリグリコシド系非イオン界面活性剤としては、例えばアルキルグルコシド、アルキルポリグルコシド、ポリオキシアルキレンアルキルグルコシド、ポリオキシアルキレンアルキルポリグルコシドなどが挙げられる。また、これらのポリアルキレンオキサイド付加物も使用可能である。

前記多価アルコール脂肪酸エステル系および糖脂肪酸エステル系界面活性剤の脂肪酸としては、たとえば炭素数4～30の直鎖または分岐した飽和または不飽和脂肪酸が好ましく挙げられる。

界面活性剤におけるアルキル基としては、例えば炭素数4～30のアルキル基が挙げられる。また、ポリオキシアルキレン基としては、炭素数2～4のアルキレン基を有するものが挙げられ、例えば酸化ヒチレンの付加モル数が1～50モル程度のものが挙げられる。

アニオン界面活性剤としては、例えばカルボン酸系、スルホン酸系、硫酸エス

テル系、リン酸エステル系などの界面活性剤が挙げられる。

カルボン酸系界面活性剤としては、例えば炭素数6～30の脂肪酸塩、多価カルボン酸塩、ロジン酸塩、トール油脂肪酸塩などが挙げられ、好ましくは炭素数10～20のカルボン酸塩である。炭素数が6以下ではタンパク質および不純物の分散・乳化が不充分であり、炭素数30以上では水に分散し難くなる。

スルホン酸系界面活性剤としては、例えばアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、ジフェニルエーテルスルホン酸塩等が挙げられる。

硫酸エステル系界面活性剤としては、例えばアルキル硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキル硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、トリスチレン化フェノール硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンジスチレン化フェノール硫酸エステル塩などが挙げられる。これらの化合物の塩としては、金属塩(Na、K、Ca、Mg、Zn等)、アンモニア塩、アミン塩(トリエタノールアミン塩等)が挙げられる。

リン酸エステル系界面活性剤としては、例えばアルキルリン酸エステル塩、ポリオキシアルキレンリン酸エステル塩などが挙げられる。これらの化合物の塩としては金属塩(Na、K、Ca、Mg、Znなど)、アンモニア塩、アミン塩(トリエタノールアミン塩等)などが挙げられる。

上記の如き界面活性剤の使用量は、ゴムラテックスに対して0.01～0.7% (w/v) の割合で添加するのが好ましく、さらに好ましい範囲は0.03～0.5%であり、特に好ましくは0.05～0.3%である。下限より少ないと界面活性剤の作用が十分でなく、上限より多いと鹼化反応中ゴムラテックスの凝固反応が起こり難くなる傾向がある。

本発明者が既に特許出願により提案した窒素量0.02%以下の天然ゴムを製造する従来方法、すなわち、界面活性剤とタンパク質分解酵素で処理する方法では、界面活性剤の使用量は1%前後が最低限必要であるので、上記の如く界面活性剤の使用量がより少ない量でタンパク質含有量の少ない天然ゴムを製造できることは本発明方法の1つの利点であり、大量生産に適する方法である1つの理由

となる。

しかも、本発明方法により製造した天然ゴムは天然ゴムに特有の物性を発現するため重要な役割をもつことが知られている脂質を残した天然ゴムを製造することができる点でも優れている。

5 また、天然ゴムを鹹化するための水酸化アルカリとしては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましく用いられる。水酸化アルカリの使用量は、ゴムラテックスに対して1～10% (w/v) の量が好ましい。1%より少ないと、反応に時間がかかりすぎるし、10%を超えると凝固反応が起こり易くなる傾向がある。さらに好ましい量としては1～8%である。水酸化アルカリの使用量が  
10 あまりに高すぎると脂質の大部分がケン化されて除去される傾向が見られるようになる。

水酸化アルカリと界面活性剤で鹹化処理する天然ゴムラテックスは、新鮮な天然ゴムラテックスでも、高アンモニアラテックスでもかまわない。

反応時間としては特に制限はないが、反応は数分から1日程度行うことが好ま  
15 しい。また、その間ラテックスは攪拌してもよいし、静置でもかまわないが、反応の促進上からは攪拌が好ましい。また、必要に応じて温度調節を行ってもよく、好適な温度としては5℃から90℃、より好ましくは20℃から70℃である。

本発明方法は、鹹化の後次いで凝固剤を加えてゴムラテックスの凝固が行われる。

20 凝固剤としては、高分子凝集剤と酸あるいは塩と酸及び／又はこれらの組合せが好ましく用いられる。

高分子凝集剤としては、例えばアニオン型、カチオン型、非イオン型高分子凝集剤があるが、アニオン型およびカチオン型高分子凝集剤が好ましい。一例を挙げれば、アニオン型高分子凝集剤としては、例えばポリ(ナトリウムアクリレート)、ポリ(アンモニウムアクリレート)、ポリ(ナトリウムスチレンスルホネート)を挙げることができる。カチオン型高分子凝集剤としては、例えばポリ(エチレンアミン)、ポリ(2-ヒドロキシプロピル-N-メチルアンモニウムクロリド)、ポリ(2-ヒドロキシプロピル-1, 1-N-ジメチルアンモニウムク

ロリド)、ポリ [N—(ジメチルアミノメチル) アクリルアミド]、ポリ (2-ピニルイミダゾリニウムビサルフェート)、ポリ (ジアリルジメチルアンモニウムクロリド)、ポリ (N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート)、ポリ [N—(ジメチルアミノプロピル) メタアクリルアミド] 等を挙げることができる。

5 また、塩としては、各種の無機塩が使用可能であるが、好ましくは塩化ナトリウム、リン酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸カルシウムなどが挙げられる。酸としては、各種の無機酸及び有機酸が用いられるが、実用上、好ましくは硫酸、辛酸、酢酸などが挙げられる。

凝固したラテックスはそれ自体公知の手段により固液分離され、分離後ゴム中の窒素分あるいは天然ゴムラテックス特有の着色をさらに減少せしめるために、必要により水酸化アルカリ及び／又は界面活性剤の水溶液で洗浄するか、水酸化アルカリ及び／又は界面活性剤水溶液に浸漬することができる。

これらの一連の反応はバッチ式でも連続式でも行うことができる。連続方式としては、例えばラインミキサーなどを用いて連続的に水酸化アルカリと界面活性剤を添加して鹹化反応が終了した後、さらに凝固剤を連続的に添加してラテックスの凝固を連続的に行えば、従来不可能であった天然ゴムの連続的な生産方法を採用することもでき、画期的な天然ゴムの安価な大量生産方式となる優れた方法である。

上記本発明方法により製造された窒素含有量が低減された天然ゴムは、SDS-PAGE (SDS-Polyacrylamid Gel Electrophoresis 法) により分析すると 21、31、45 kDa のバンドにより特定されるタンパク質を実質的に含有していない点で特徴的であり、この点で従来知られた窒素含有量の低減された天然ゴムと異なっている。

本発明の天然ゴムは 0.02~0.30 重量% の窒素含量を有することができます。

すなわち、従来の方法である界面活性剤とタンパク質分解酵素により処理して製造した窒素含有量が低減された天然ゴムには、SDS-PAGE 法の分析では、窒素分を 0.02% 以下にしてもこれらのバンドが現れ、特定のタンパク質が完

全に除去されていないことが判明した。具体的には同一レベルの窒素分含有量で比較すると、本発明の天然ゴムは、SDS-PAGE法で分析すると、21、31、45 kDaのバンドが実質的にあるいは完全に消失しているが、上記従来法により得られた天然ゴムでは極く僅かではあるが上記バンドが存在していること  
5 がわかった。また、上記従来法により処理した天然ゴムラテックスを遠心分離すると、そのセラム相には明らかに天然ゴムラテックスに特有のタンパク質のバンドが見出され、未分解のタンパク質が残存することを裏付けるが、一方、本発明方法で処理した天然ゴムラテックスを遠心分離した際のセラム相にはこのような  
10 バンドが見出されず、従って反応処理後の天然ゴムラテックスの凝固物には残存タンパク質がないことが容易に確認される。

また、本発明者の研究によれば、SDS-PAGE法で21、31および45 kDaのバンドで特定されるタンパク質はアレルギーの原因物質であることが究明され、そのような究明事実から、窒素を多少多く含有していても、SDS-PAGE法で分析したときに21、31、45 kDaのバンドが実質的でない天然  
15 ゴムであればI型アレルギーの患者に対しても、安全に使用して問題のない手袋を提供することができる事が判明した。

従来の天然ゴムと異なる上記の如き本発明の天然ゴムが提供されるのは、タンパク質分解酵素で脱タンパクした天然ゴムは、ゴムとタンパク質の一部の結合が  
20 タンパク質分解酵素で選択的に切れることにより窒素含有量が低減されるのに対し、本発明の水酸化アルカリを用いた鹹化による脱タンパクはゴムとタンパク質の結合が非選択的に且つ化学量論的に切断されると同時にタンパク質自体も加水分解され低分子量化することによる事も判明した。従って、本発明の天然ゴムはその残存窒素含有率に制限されることなく、天然ゴムラテックスに特有のタンパク質を実質的に含有していない点で特徴的である。

25 また、本発明の天然ゴムは、従来の天然ゴムと比較してグリーン強度が小さい。従来の天然ゴムのグリーン強度は、ほぼ8~10 MPaであり、酵素法により脱タンパクした天然ゴムのグリーン強度はほぼ4~6 MPaであるが、本発明の天然ゴムのグリーン強度はほぼ0.1~3 MPaである。

このため、従来の天然ゴムの加工において必須のバンパリーなどを用いた素練りのプロセスが、製品によっては省略できるので、省エネルギー的に非常に有利である。

本発明の天然ゴムの加硫物性は従来の天然ゴムと比較してなんら変わることがなく、各種の合成ゴムとの組成物の加硫物性も優れた性質を示す。合成ゴムとしては、従来の天然ゴムがブレンド可能なゴムはすべて使用可能であり、SBR、NBR、BR、IR、EPR、EPDM、IIR等が挙げられる。これらのゴム組成物の加硫物性は従来の天然ゴムを用いたこれらのゴム組成物の加硫物性と同等またはそれ以上の値を示し、鹸化処理による脱タンパクがゴム組成物の加硫物性に影響をあたえないことが確認された。

本発明によって得られた鹸化脱タンパク天然ゴムは、今まで述べた優れた物性により、タイヤ、手袋などの用途に非常に有用である。

以下に実施例を挙げて、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はなんらこれらの実施例に制限されるものではない。

15

### 実施例

#### 実施例 1

30%DRC (Dry Rubber Content) に調節した新鮮ラテックス (FL-late xと略記) 1.9Lに1% (w/v) のNaOH水溶液 20 30gと0.2% (w/v) のノニオン型界面活性剤、Triton X-100 (Isooctylphenoxyethoxyethanol) 4gを加えて70℃で3時間鹸化反応を行なった。このラテックス溶液に0.025% (w/v) のアニオン型高分子凝集剤、Floccergerを300ml加えた後、さらに5% (w/v) のギ酸 1.5Lを加えてゴムを凝固し、凝固物を水洗して2日間50℃で乾燥した。得られた鹸化天然ゴム (SAP-NR-1と略記) の窒素含有率は0.133%であった。このゴム約5gを5×5cmの大きさで0.2-0.3mmの厚さのシートにプレスした。この凝固したゴムを細片 (2×10×1mm) に切断し、ゴム重量の2倍量の2% (w/v) SDS (Sodium dodecyl sulfate) を用いて室

温で24時間攪拌しながら抽出を2回行った。抽出液をカットオフ分子量3.5 kDaの膜で24時間透析した。この液300μlに10%トリクロロ酢酸を含むアセトン100μlを加えてタンパク質を沈殿させ、これを遠心分離で集めてアセトンで洗浄後に8Mの尿素水溶液50μlに溶解し、6倍の濃縮に相当する抽出液とした。これをSDS-PAGE (Polyacrylamide gel Electrophoresis) を用いて測定した。

このもののSDS-PAGEの結果を図2に示した。図2中、1は標準分子量マーカー、2は実施例1 (SAP-NR-1)、3は実施例2 (SAP-NR-1-1)、4は新鮮ラテックスのセラム抽出物である。

この測定ではSAP-NR-1はゴム中のタンパク質に特有のバンドを示さず、窒素含有量が0.133%あるにもかかわらずSDS-PAGE法による21、31、45 kDaのバンドを示すタンパク質を含有していないことが明らかとなった。

図2には比較のために新鮮ラテックスのセラム抽出物の同一条件によるSDS-PAGE法の結果も合わせて示した。21、31、45 kDaのバンドが明瞭に認められる。

### 実施例2

実施例1と同様の方法で凝固して得られた鹼化天然ゴムの凝固物を70℃で3% (w/v) のNaOH水溶液の中に1.5時間浸漬した後、実施例1と同様の条件で乾燥した。得られたゴム (SAP-NR-1-1と略記) の窒素含有率は0.0155%と非常に低い値であった。実施例1と同様な条件でSDS-PAGE分析を行った結果を図2に示した。この場合にも当然のことながら、SDS-PAGE測定法による21、31、45 kDaのバンドを示すタンパク質を含有していないことが明らかとなった。

### 比較例1

DRC 10%の新鮮ラテックス2Lに1% (w/v) のSDS 20gと0.04% (w/v) のタンパク質分解酵素、Alcalase 2.0T (NOVO Nordisk Bioindustry Co.) 0.8gを加えて室温で2

4時間反応を行った。反応したラテックスをDRC10%に希釈して15,000 rpmで30分遠心分離による60%DRCへの濃縮と洗浄を2回行った。

アセトンで凝固して得られた脱タンパク天然ゴムの窒素含有率は0.018%であった。この凝固したゴムを細片に切断し、実施例1と同様にしてSDS-PAGE測定を行った。結果を図3に示した。図3中、1は標準分子量マーカー、2は比較例1である。2には、21、31、45kDaのバンドの存在が認められた。

### 実施例3～8

実施例1と同様な条件で実験を行った。ただし、鹸化の条件は表1に示した。

10

表1

	鹸化の条件	得られたゴムの 窒素含有量(%)
実施例3	NaOH1%－室温－1時間	0.336
実施例4	NaOH1%－70℃－1時間	0.133
実施例5	NaOH2%－室温－5時間	0.147
実施例6	NaOH2%－室温－25時間	0.08
実施例7	NaOH3%－70℃－1時間	0.100
実施例8	NaOH3%－70℃－5時間	0.119

(注) 鹸化の条件はNaOHの濃度、反応温度、反応時間を示す。

15 得られたゴムのSDS-PAGE測定を実施例1と同様の条件にて行った結果を図4に示した。図4中、1は標準分子量マーカー、2～7は順にそれぞれ実施例3～8である。実施例3の条件(NaOH1%－室温－1時間)ではSDS-PAGE測定の結果14kDa付近のタンパク質のバンドが多少現れるが(試料番号2)、21、31、45のバンドはほとんど存在しない。実施例4～8の条件では、21、31、45のバンドはまったく現れず、これらの鹸化の条件で完全にタンパク質は除去されていることがわかった。

### 実施例9

実施例3で得られた鹼化後の天然ゴムの凝固物（実施例3の乾燥前の状態）を、さらに室温で2%のNaOH水溶液に1日浸漬した後、乾燥してSDS-PAGEテストを実施した結果を図5に示した。図5中、1は標準分子量マーカー、2は実施例9である。このように処理すれば、タンパク質の特有なバンドは完全に  
5 消失した。

#### 実施例10～12

実施例1と同様に実施した。界面活性剤として、Triton-100の代わりに表2の化合物を用いた。結果はいずれの実施例のゴムもSDS-PAGE測定により21、31、45pKaのバンドのタンパク質を含有しないことがわかつた。  
10

表2

	界面活性剤	使用量 (対ゴム 100prt)	窒素含有量 (%)	タンパク質(kPa) 21、31、45
実施例10	ポリオキシエチレン ラウリルエーテル	0.3	0.145	存在せず
実施例11	ポリオキシエチレン オレイルエーテル	0.3	0.168	存在せず
実施例12	ドデシルベンゼン スルホン酸ソーダ	0.4	0.173	存在せず

#### 15 実施例13～14および比較例2～4

鹼化脱タンパク質天然ゴムのアレルギー試験を実施した。ゴム中に微量に存在する窒素含有分が即時型のI型アレルギー抗原を含むかどうか確認した。

比較の対象として、タンパク質分解酵素により脱タンパクした天然ゴム(DP NR)も同様の条件でテストした。

20 実験はFIT BIOTECK社のFIT Kitを用いた酵素免疫測定法(ELISA)によるタンパク質の分析(FIT BIOTECK社Final endにて実施)を行った。表3に結果を示した。

表3

	ELISA測定法による蛋白質量(μg/ml)					N(%)
	Hev b1	Hev b3	Hev b5	Hev b6.02	Total	
実施例13	ND	ND	ND	ND	ND	0.133
実施例14	ND	ND	ND	ND	ND	0.035
比較例2	203	104	13	247	567	0.721
比較例3	ND	ND	ND	14	14	0.177
比較例4	ND	ND	ND	1.5	1.5	0.035

(Hev b1:MW 14.6 kDa、Hev b3:MW 22.3 kDa、Hev b5:MW 17.5

5 kDa、Hev b6.02:MW 4.7 kDaはそれぞれRubber elongation factor、Small rubber particle protein、Acidic latex protein、Mature Heveinと呼ばれている蛋白質)

サンプルは次の様にして作製した。

10 実施例13は新鮮ラテックスをNaOH 1% - 70℃ - 1時間で鹹化処理したサンプルで後処理条件は実施例1と同様である。実施例14は実施例13のゴムを2%NaOH水溶液に室温で1日間浸漬したサンプル、比較例2は新鮮天然ゴムラテックスを凝固したサンプル、比較例3はタンパク質分解酵素、Alcalase 2.0T (NOVO Nordisk Bioindustry C 15 o.) を用いて新鮮ラテックスを処理した後凝固したサンプル、比較例4は比較例3をタンパク質分解酵素で脱タンパクした後遠心分離を2回実施したのち凝固したサンプルである。

結果は比較例2、3、4ともにタンパク質が検出されたが、実施例13、14ともにタンパク質は検出されず、鹹化によって脱タンパク質した天然ゴムでは、20 アレルギーの心配はないことが確認された。

実施例15～16および比較例5～6

実施例15は30%DRCの新鮮ラテックス2Lを1.5% (w/v) NaOH 30g、ノニオン界面活性剤、Triton X-100、4gを加えて70℃、3時間の条件で鹹化して得た。得られたラテックスをガラス板上に注ぎ、50℃ 25 で1日乾燥してフィルムを得た。これを水洗後に老化防止剤、BHTの1% (w

/v) エマルジョン溶液に浸漬する方法で老化防止剤を添加した。実施例 16 は実施例 15 のフィルムを 2% (w/v) NaOH 水溶液に室温、1 日間の条件で浸漬して得た。このフィルムも同様に BHT のエマルジョン溶液に浸漬して老化防止剤を添加した。

5 比較例 5 は、ムーニー粘度 60 の天然ゴム市販品を用いたものであり、比較例 6 は新鮮天然ゴムラテックスを凝固剤ギ酸で凝固した天然ゴムを用いたものである。

未加硫ゴムおよび加硫ゴムの物性は Rubber Process Analyzer、RPA 2000 (Alpha Technology Co) を用いて測定した。ゴムの混練と加硫条件は以下の通りである。ゴムとゴム薬品は 0.5 L のインターナルミキサーを用いて、50℃で 13 分間混練した。得られたラバーコンパウンドを 2 インチロールに 2 回通した後、加硫まで室温で 24 時間暗所に保存した。次の配合処方 (表 4) を用いて 155 度で加硫した。表 5 に加硫物性を示した。

15

表 4

配合	カーボンブラック(CB)	カーボンブラックなし(no CB)
Rubber	100	100
CB	35	—
Sulfur	2	2
Stearic acid	3	3
ZnO	5	5
MBT	1	1
Antioxidant(6PPD)	2	2

数値:phr

註) MBT: 2-メルカプトベンゾチアゾール(加硫促進剤)

6PPD:N-(1, 3-ジメチルブチル)-N'-(フェニル-p-フェニレンジアミン

表5

	比較例5	比較例6	実施例15	実施例16
CB配合				
Scorch time(t2)	2. 09	1. 40	1. 23	1. 13
Cure time(t90)	7. 30	6. 07	5. 37	4. 48
T <sub>b</sub>	21. 9	23. 8	21. 3	24. 3
E <sub>b</sub> (%)	580	540	530	540
M 100(MPa)	1. 30	1. 43	1. 40	1. 43
M 300(MPa)	5. 32	7. 30	7. 11	7. 13
M 500(MPa)	15. 2	18. 6	18. 6	20. 5
CBなし				
Scorch time(t2)	3. 04	1. 35	1. 20	1. 05
Cure time(t90)	7. 27	5. 09	5. 09	4. 24
T <sub>b</sub>	16. 0	15. 1	8. 78	14. 3
E <sub>b</sub> (%)	830	800	680	760
M 100(MPa)	0. 50	0. 52	0. 53	0. 56
M 300(MPa)	1. 02	1. 12	1. 14	1. 28
M 500(MPa)	2. 03	2. 34	2. 78	2. 44

5 また、図6に鹸化天然ゴムのグリーン強度を示した。グリーン強度は比較例6>D P N R>実施例15>実施例16であり、鹸化した天然ゴムのグリーン強度は天然ゴム(F N R)、脱タンパク酵素を用いた脱タンパク天然ゴム(D P N R)と比較して非常に小さい点が特徴である。

#### 実施例17

10 鹸化天然ゴムと乳化S B Rのブレンドゴムの加硫生成物の性質を示す。

鹸化天然ゴムは次のようにして作製した。フレッシュ天然ゴムラテックスを0.2% (w/v) のノニオン型界面活性剤T o r i t o n X-100と5% (w/v) NaOHで70℃で3時間反応して鹸化処理した。このラテックスを高分子凝集剤F 1 o c e r g e rとギ酸で凝固した後、水洗した。

15 得られたゴムを0.5% (w/v) SDSを含む水溶液中に1% (w/v) の濃度で分散したB H T (老化防止剤: B u t y l a t e d h y d r o x y t

oluene) 水溶液に50℃で24時間浸漬した。サンプルを50℃、24時間乾燥した。(サンプルSAP-H)

このようにして得られたSAP-Hを更に2% (w/v) NaOH水溶液に室温で24時間浸漬した後水洗し、SAP-Hと同様に処理し窒素含有量を下げた

5 サンプル (SAP-L) を作製した。

それぞれのサンプルの窒素含有量はSAP-Hが0.110%、SAP-Lが0.094%であった。なお、両サンプルとも、SDS-PAGE測定により21、31、45kDaのバンドを示すタンパク質は含まれていないことを確認した。

10 両サンプルを、下記表6の配合処方 (タイヤカーカス用処方) でSBR1502とプレンドして加硫組成物を作成し加硫物性を測定した。

表6

NR	50phr
SBR1502	70phr
CBN660	43phr
Aromatic oil	8phr
ZnO	4phr
Stearic acid	1.5phr
TMQ	1.5phr
MBT	0.5phr
TMTD	1phr
Sulfer	2.5phr

15 TMQ: Polymerized 2,2,4-trimethyl-dihydroquinoline(老防)

MBT: 2-メルカプトベンゾチアゾール(加硫促進剤)

TMTD: テトラメチルチウラムジスルフィド(加硫促進剤)

20 混練は小型ミルで行い、1mm厚さのシートで加硫を行った。加硫温度は155℃で加硫時間はODRで測定した加硫時間に従って変化させた。

加硫組成物の性質を下記表7および表8に示した。

表7

	FNR	SAP-H	SAP-L
Scorch time	1. 50	1. 45	1. 40
Cure time	3. 42	3. 30	3. 14
T <sub>b</sub> (MPa)	12. 59	11. 49	11. 87
E <sub>b</sub> (%)	338	323	331
100M(MPa)	2. 58	2. 38	2. 41
300M(MPa)	9. 86	8. 42	10. 41

5 表8には、加硫組成物の動的性質 (Dynamic properties) と摩擦抵抗 (Abrasion resistance) を次に示した。

表8

	FNR	SAP-H	SAP-L
Storage modulus E'(MPa)	5. 172	5. 080	5. 069
Loss of modulus E''(MPa)	0. 162	0. 152	0. 153
Tan δ	0. 031	0. 030	0. 030
Heat build up (°C)	8. 0	9. 5	9. 0
Dynamic compression set (%)	2. 7	0. 8	0
Abrasion(cm <sup>3</sup> )	0. 100	0. 098	0. 106

10

なお、表中、FNRはフレッシュ天然ゴムラテックスをアセトンで凝固したゴムである。SAP-H、SAP-Lとも天然ゴムのSBR加硫組成物と同等の加硫物性ならびに動的性質、摩擦抵抗を示した。

## 請 求 の 範 囲

1. SDS-PAGE法により21、31、45 kDaのバンドで特定されるタンパク質を実質的に含まないことを特徴とする天然ゴム。

5

2. 硫素含有量が0.02~0.30重量%である請求項1に記載の天然ゴム。

3. 生ゴムのグリーン強度が0.1から3 MPa（メガパスカル）である請求項1に記載の天然ゴム

10

4. 請求項1の天然ゴムと他のゴムからなるゴム組成物。

5. 他のゴムがSBR、NBR、BR、IR、EPR、EPDMまたはIIRである請求項4に記載のゴム組成物。

15

6. 請求項1の天然ゴムを用いて製造されたタイヤ。

## 要 約 書

I型アレルギーが発現する原因物質を除去した天然ゴム、それと他のゴムとを配合して加工性と物性の良好なゴム組成物および上記天然ゴムからなるタイヤの  
5 製品を提供する。

本発明の上記天然ゴムは、SDS-PAGE法により21、31および45kDaのバンドで特定されるタンパク質を実質的に含まないことで上記特性を發揮する。

図1

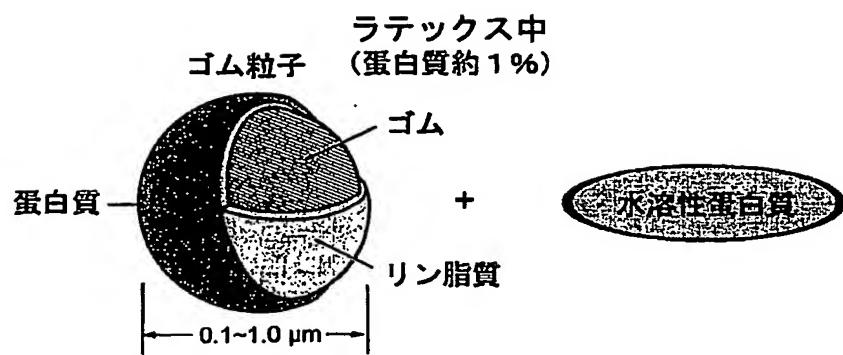


図2

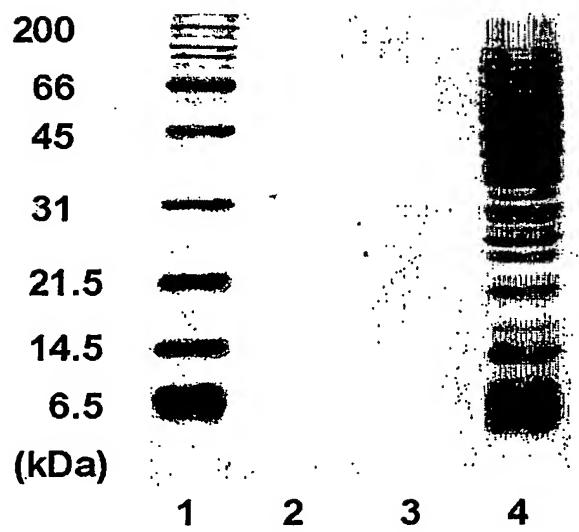


図3

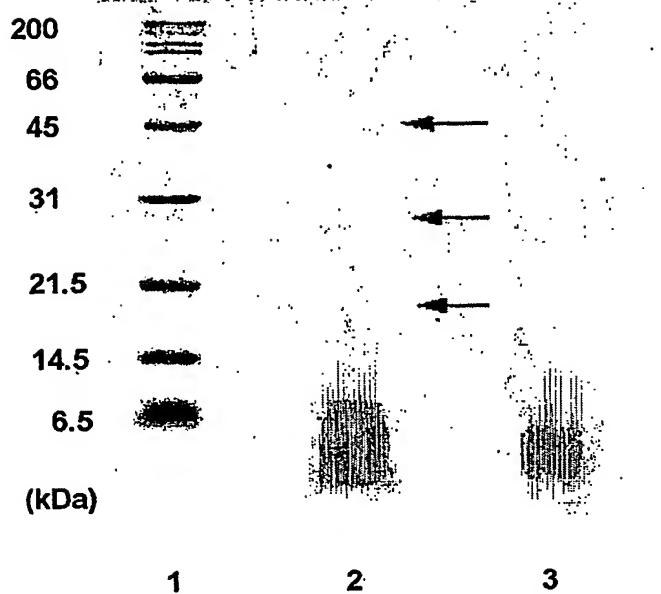


図4

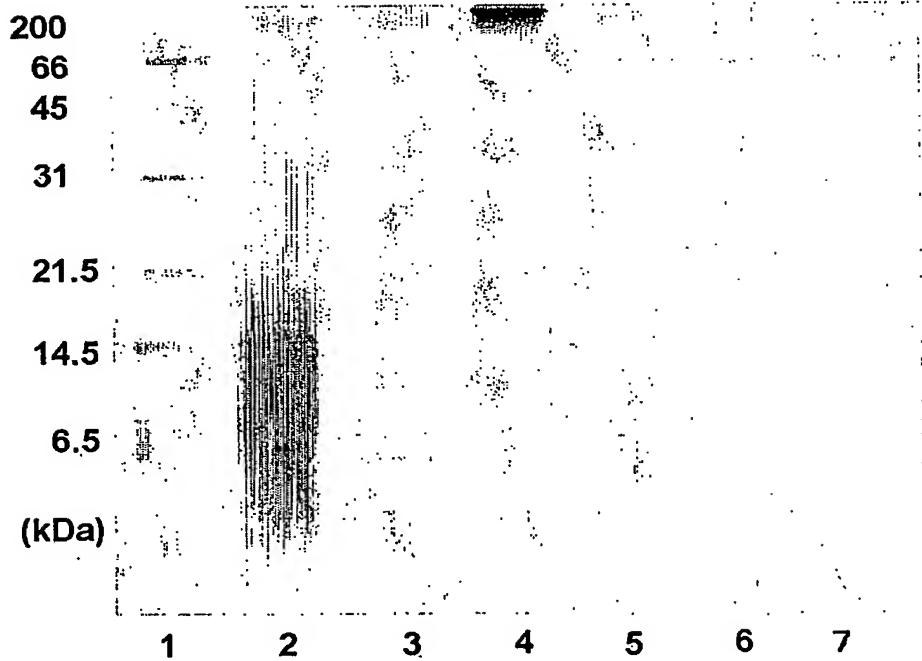
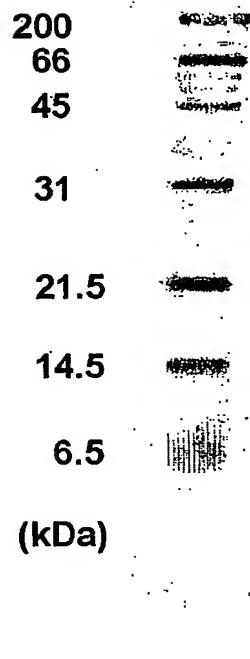


图5



4/4  
図 6

